

**Pyrazole derivs. useful as selective herbicides - include halogenated benzoyl substit.**  
**Patent Assignee: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 55033413	A	19800308				198016	B

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 78105343 A ( 19780829)**

**Abstract:**

JP 55033413 A

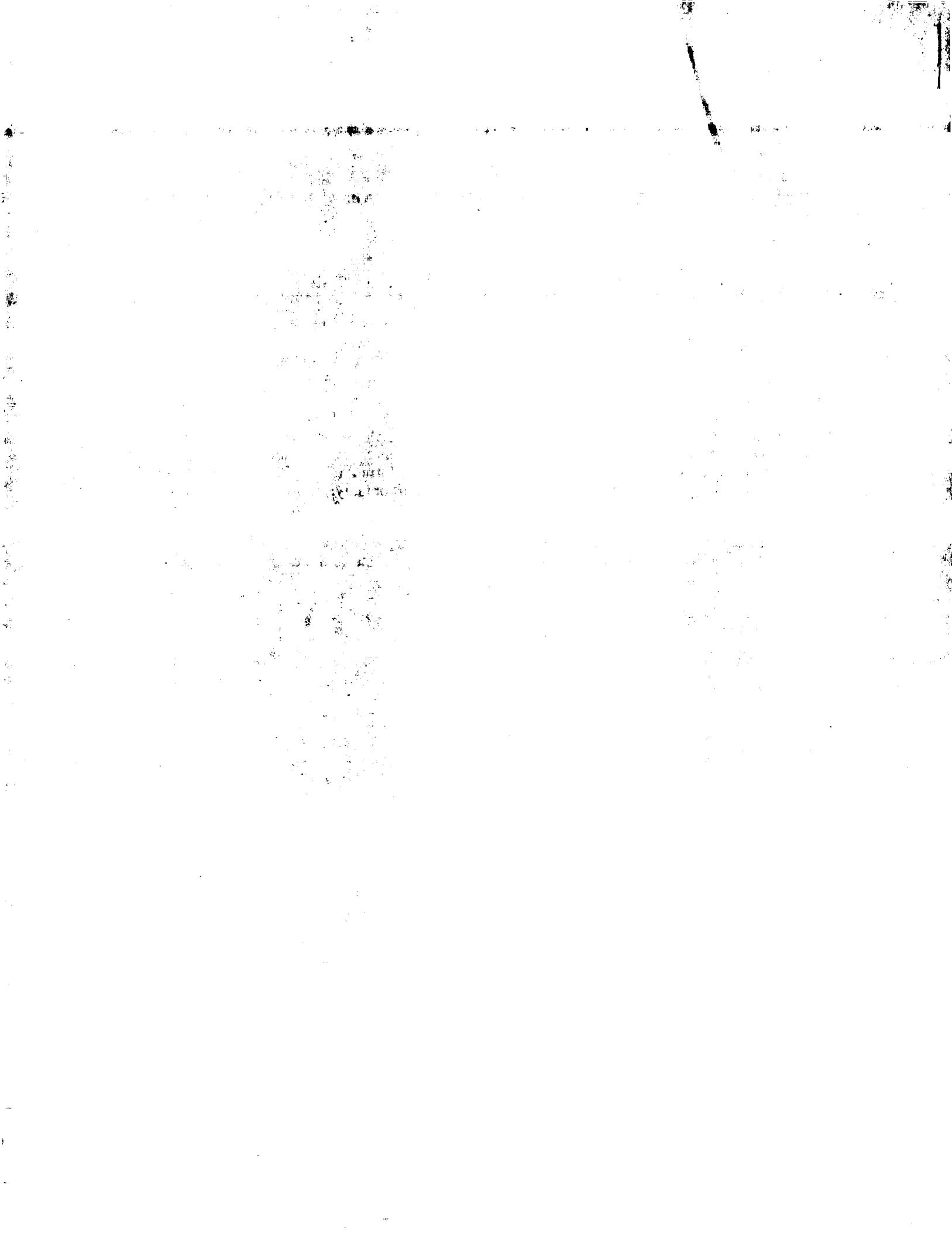
Pyrazole derivs of formula (I) are new. (where X' and X2 are halo; R is H or methyl; Y is hydroxy, p-acetylphenyl, p-phenoxyphenyl, p-diphenyl p-acetylaminophenyl or -O-cation). Prepn of (I) (where Y is Y') comprises reacting a cpd of formula (II): with a cpd of formula Halo-CRH-CO-Y' (where Y is OH, p-acetylphenyl, p-phenoxyphenyl, p-diphenyl or p-acetylaminophenyl) in the presence of alkaline substance.

(I) can control harmful weeds such as chufa, tooth cup and arrowhead without affecting crops such as rice. It can be applied to paddy fields, upland, fruit gardens, forests, and factory sites. It can be used for soil treatment and foliage treatment.

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2510387



OK、  
 ⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭55-33413

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 D 231/20  
 A 01 N 43/56

識別記号

庁内整理番号  
 7306-4C  
 6347-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月8日  
 発明の数 3  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ ピラゾール誘導体及びそれらを含有する除草剤

② 特願 昭53-105343

② 出願 昭53(1978)8月29日

② 発明者 西山隆三  
 高槻市真上町5丁目41番22号

② 発明者 木村史雄  
 草津市野村町221番地

⑦ 発明者 芳賀隆弘

草津市野村町221番地

⑦ 発明者 坂下信行

草津市野村町221番地

⑦ 発明者 西川哲治

草津市平井町104番地

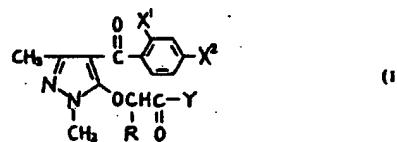
⑦ 出願人 石原産業株式会社  
 大阪市西区江戸堀1丁目3番11号

明細書

1. 発明の名称 ピラゾール誘導体及びそれらを含有する除草剤

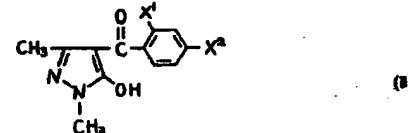
2. 特許請求の範囲

1. 一般式

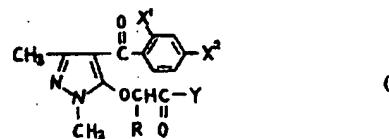


水素原子またはメチル基であり、Y は水酸基、p-アセチルフェニル基、p-フェノキシフェニル基、p-ジフェニル基、p-アセチルアミノフェニル基または-O-カチオンである)で表わされるピラゾール誘導体を有効成分として含有する除草剤。

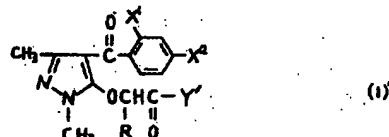
2. 一般式



2. 一般式



て一般式

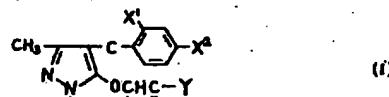


(式中  $X^1$ 、 $X^2$ 、R及びY'は前述の通りである)で表わされるピラゾール誘導体を製造する方法。

## 3. 発明の詳細を説明

本発明はピラゾール誘導体及びそれらを有効成分として含有する除草剤に関する。

さらに詳しくは本発明は、一般式



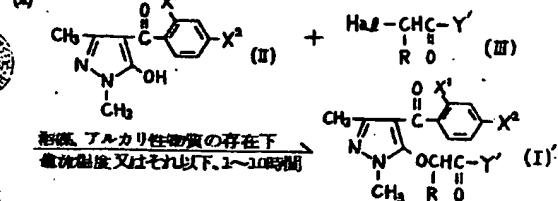
(式中  $X^1$ 及び $X^2$ はハロゲン原子であり、Rは水素原子またはメチル基であり、Y'は水酸基、P-アセチルフェニル基、P-フェノキシフェニル基、P-ジフェニル基、P-アセチルアミノフェニル基または-0-カチオンである)で表わされるピラゾール誘導体に係るものであり、

並びにそれらを含有する除草剤に係るものである。

前記一般式(I)の定義においてハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、溴素が-0-カチオンのカチオンとしては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、ジメチルアンモニウムなどが挙げられる。

本発明のピラゾール誘導体は例えば下記の方法で製造される。

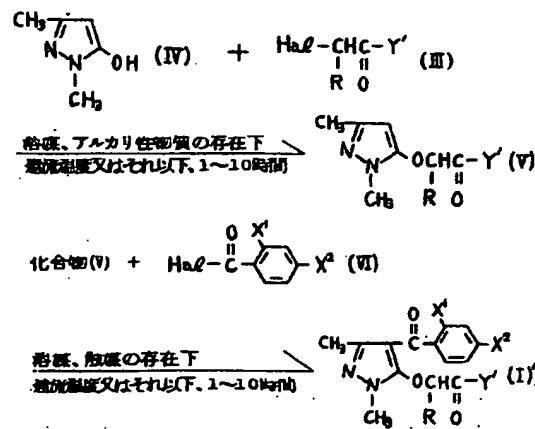
(A)



上記反応式中  $X^1$ 、 $X^2$ 及びY'は前述の通りであり、Y'は水酸基、P-アセチルフェニル基、P-フェノキシフェニル基、P-ジフェニル基またはP-アセチルアミノフェニル基であり、Halはハロゲン原子である。上記反応において使用

する溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルホルムアミドなどがあげられ、またアルカリ性物質としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどがあげられる。また炭化銅、炭化銅などのハロゲン化オ一銅触媒を存在させた場合にその反応性を向上させることができる。

(B)



上記反応式中  $X^1$ 、 $X^2$ 、R、Y'及びHalは前述の通りである。

化合物(IV)と化合物(III)との反応においては、前述の製造方法(A)の場合と同様の溶媒、アルカリ性物質さらには触媒が使用できる。

化合物(V)と化合物(IV)との反応においてはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、四塩化エタンなどのハロゲン化炭化水素類などの溶媒が使用でき、また、触媒としては塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化オニクスなどの金属塩化物が使用できる。

このようにして得られたピラゾール誘導体は、さらに下法によつてその他の本発明ピラゾール誘導体に変換することができる。

次に本発明に係る具体的な合成例を記載する。

合成例 1 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-アセチルベンゾイルメトキシ)ピラゾール  
4フロラスコに1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-ヒドロキシピラ

ゾール 1.5 g を入れてメチルエチルケトン 30 mL に溶解させた。これに無水炭酸カリウム 1.46 g を加えて攪拌しながら 4-アセチルフェナシルプロミド 1.2 g を添加し、攪拌状態で 2 時間反応させた。反応終了後、生成物を放冷、沪過しメチルエチルケトンを留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラム（溶離液：塩化メチレン）で分離して融点 72~75°C の目的物 1.9 g を得た。

合成例 2 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-アセチルアミノベンゾイルメトキシ)ピラゾール

4 クロフラスコに 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-ヒドロキシピラゾール 2.0 g を入れてメチルエチルケトン 30 mL に溶解させた。これに無水炭酸カリウム 1.6 g を加えて攪拌しながら 4-アセチルアミノフェナシルプロミド 1.8 g を添加し、攪拌状態で 2 時間反応させた。反応終了後、生成物を沪過し、

溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラム（溶離液：塩化メチレン）で分離して褐色油状物を得、これに適量の n-ヘキサンを加えて融点 184~186°C の目的物 1.1 g を得た。

以下に本発明の具体的な化合物を記載する。

化合物 A1 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(カルボキシメトキシ)ピラゾール

mp 79~81°C

化合物 A2 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-アセチルベンゾイルメトキシ)ピラゾール mp 72~75°C

化合物 A3 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-フェノキシベンゾイルメトキシ)ピラゾール 黄褐色油状物

化合物 A4 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-

フェニルベンゾイルメトキシ)ピラゾール mp 56~59°C

化合物 A5 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-アセチルアミノベンゾイルメトキシ)ピラゾール mp 184~186°C

本発明のピラゾール誘導体は後記試験例にみる通り、除草剤の有効成分として使用した場合に好適な作用効果を示す。特にイネなどの作物に対して実質的に害を与えることなく、ヒエ、カヤンリグサ、キカシグサ、ホタルイ、ウリカラワなどの有害雑草をよく防除する。

本発明除草剤は各種雑草に対してすぐれた除草効果をもたらすので、その適用範囲は水田をはじめ、畑地、果樹園、菜園、山林、畝道、グラウンド、工場敷地など多岐にわたり、適用方法も土壤処理、茎葉処理を適宜選択できる。

本発明除草剤は、前述の有効成分すなわちピラゾール誘導体を水に直接溶解しない時は分散させて水溶液或は水分散液とするほか、硅藻土、

消石灰、炭酸カルシウム、滑石、ホワイトカーボン、カオリン、ペントナイト、ジークライトなどの担体；ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、エタノール、ジオキサン、アセトン、イソホロジン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水などの溶剤；さらに必要に応じてアルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、リグニンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンラクリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのアニオン系或は非イオン系界面活性剤などを適宜配合し、乳剤、水和剤、液剤、粉剤、粒剤の形態に製剤して使用できる。製剤時の配合割合は例えば有効成分を 1~90 重量部、ましくは 1~70 重量部、担体または滑石を 5~99 重量部、ましくは 25~99 重量部、界面活性剤を 0~30 重量部、ましくは 1~20 重量部とするのが適当である。

また本発明除草剤は他の除草剤、殺虫剤、殺菌剤などの農薬類、又は肥料、土壤などと混用、併用することができ、この場合に一層すぐれた効果を示す場合もある。

本発明除草剤の施用濃度は气象条件、土壤条件、薬剤の颗粒形態、施用時期、施用方法、対象雑草の種類などの相違により一概に規定できないが、一般に1アール当たりの施用有効成分量として1~600g、望ましくは10~100gである。

次に本発明に係る除草剤の植物試験及び薬剤の実施例を記載するが、勿論本発明はこれらの記載のみに限定されるものではない。

#### 試験例 1

1/6000アールボットに水田土壤をいれて泡水させた後、食料ビニ種子を播種し、軽く覆土した。播種後で発芽させた後水深約3cmの浸水状態で生育させ、子葉期が出現したときに各供試化合物の水分散液を有効成分当り100g%になるように播下処理した。播種処理3週間後

生育状態を肉眼で観察し、下記各率(1~5の5点法)に基づいて生育抑制程度を表わし、表1に掲載した。

生育抑制程度 5: 完全な枯死状態

1: 無処理区と同様の生育

表1

供試化合物番	生育抑制程度
1	5
2	5
3	5
4	5
5	5

#### 試験例 2

薬液の有効成分量を加えることの他は前記試験例1の場合と同様にして試験を行ない、表2の結果を得た。

表2

供試化合物番	有効成分量(%)	生育抑制程度
2	30	5
	15	4
	7.5	3
3	30	5
	15	5
	7.5	5~4
4	30	5
	15	5
	7.5	4
5	30	5
	15	4
	7.5	3

#### 試験例 3

1/6000アールボットに土壌を詰め浸水してホタルイの種子を播種すると共にウリカワの種子を種子込んで温室で生育させた。ホタルイ、ウリカワが約2葉期に達したときに水深を約3cmとし、各供試化合物の水分散液を播下処理した。播種処理3週間後に生育状態を肉眼で

観察し、試験例1の場合と同様の基準で生育抑制程度を表わし、表3の結果を得た。

表3

供試化合物番	有効成分量 (%)	生育抑制程度	
		ホタルイ	ウリカワ
1	30	5	5
	15	5	5
	7.5	4~5	5
3	30	5	5
	15	5	5
	7.5	5	—
5	30	5	5
	15	5	5
	7.5	4	5

#### 試験例 4

(1)ペントナイト 58重量部  
(2)ジークライト 30重量部  
(3)リグニンスルホン酸ソーダ 8重量部  
以上の各成分を混合、造粒し、これに過量のアセトンで希釈した1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(p-アセチル